

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



F
#5

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08K 13/02, C08L 77/00 D01F 1/10 // (C08K 13/02 C08K 3:16, 5:50)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/15138 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. August 1993 (05.08.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00015 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 1993 (21.01.93) (30) Prioritätsdaten: 298/92 3. Februar 1992 (03.02.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RHO-NE-POULENC VISCOSUISSE S.A. [CH/CH]; CH-6020 Emmenbrücke (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LERCH, Erwin [CH/CH]; Riffigmatte 2, CH-6020 Emmenbrücke (CH). (74) Anwalt: HERRMANN, Peter; Rhône-Poulenc Viscosuisse S.A., Patentabteilung RIP, CH-6020 Emmenbrücke (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF IMPROVING THE HEAT-INSULATION PROPERTIES OF POLYAMIDE 6.6 FILAMENTS, AND FILAMENTS PRODUCED BY THIS METHOD (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DES WÄRMSCHUTZES VON POLYAMIDEN 6.6-FILAMENTEN UND DAMIT HERGESTELLTE FILAMENTE (57) Abstract <p>Described is a method of improving the heat-insulation properties of Cu/I-based polyamide using systems containing 0.1 to 1.0 % by wt. of quaternary phosphonium iodides which cannot be easily washed out. After rinsing and dyeing, filaments produced by this method exhibit a loss in tear strength, determined in an 8 h/177° test, of less than 17 % relative to untreated fibres. In addition to filaments, the method is suitable for use with fibres, sheets and moulded articles.</p> (57) Zusammenfassung <p>In einem Verfahren wird eine Verbesserung des Wärmeschutzes für Polyamide auf Cu/I-Basis mittels 0.2-1.0 Gew.-% schwer auswaschbarer quaternärer Phosphonium-iodide erzielt. Die nach dem Verfahren hergestellten Filamente weisen nach Auswaschen und Färben im 8 h/177 °C Test einen Reisskraftverlust von weniger als 17 %, bezogen auf einen unbehandelten Faden auf. Das Verfahren ist neben Filamenten auch für Fasern, Folie und Formkörper anwendbar.</p> <p><i>zwar ebenfalls als ionisch</i></p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Verbesserung des Wärmeschutzes von
Polyamiden 6.6-Filamenten und damit hergestellte
Filamente

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des
Wärmeschutzes von Polyamid 6.6-Filamenten auf Cu/I-Basis
10 und damit hergestellte Filamente.

Wärmeschutzsysteme für Polyamid-6.6 auf Cu/I-resp.
Cu/I/Br-Basis sind bekannt (US-A-3 947 424). Die Iodide
sind in Form von Alkali-, Erdalkali- oder substituierten
15 resp. unsubstituierten Ammoniumiodiden enthalten. Sie
sind aus den wärmegeschützten Nylon 66-Garnen schon mit
warmem Wasser leicht auswaschbar. Für den Einsatz als
Reifengarn resp. -kord ist die Auswaschbarkeit der
Wärmeschutz-additive bedeutungslos, weil Reifengarne bei
20 der Verarbeitung - vom kurzen Imprägnieren mit der Dip-
Lösung abgesehen - keinen Nassausrüstoperationen
unterliegen und in Gummi eingeschlossen werden.

Aus der DE-AS-12 61 668 sowie der CH-A-484 227 sind
25 Wärmestabilisatoren aus Kupfer-, Phosphor- und Jod-
verbindungen für Polycaprolaktam (Polyamid 6) zur Her-
stellung technischer Fäden bekannt. Zur Anwendung kommt
als quaternäres Phosphoniumiodid z.B. ein Triphenyl-
methylphosphoniumiodid mit einer Heisswasserlöslichkeit
30 um 150 g/l H₂O. Aus einem solchen Faden lässt sich das

Iodid relativ leicht auswaschen und er verliert rasch seine Reißfestigkeit nach Hitzebehandlung in Luft (z.B. 8 h/177°C) im Anschluss an das Auswaschen.

- 5 Werden aber solcherart wärmeengeschützte technische Garne für andere Einsatzgebiete irgendwelchen Heisswasserbehandlungen unterzogen, so wird z.B. Kaliumiodid sehr rasch vollständig und das Kupfer teilweise ausgewaschen. Unter Heisswasserbehandlungen sollen hier Dampfbe-
- 10 handlungen mit Kondensatbildung, Heisswasser-relaxation und/oder -fixierung, Auswaschen der Spinnpräparation und Garn- resp. Stückfärben in wässerigen Bädern verstanden werden. Durch das weitgehende bis vollständige Einbüßen des Iodidgehaltes bei vermindertem Kupferrestgehalt hat
- 15 das Garn nach einer Heisswasserbehandlung seinen Thermooxydationsschutz weitgehend verloren.

- Es ist ferner bekannt, dass mit sekundären aromatischen Aminen, deren NH-Gruppe auch Ringglied eines Heterocyclus
- 20 sein kann, ein nichtauswaschbarer Wärmeschutz von Polyamiden gelingt (z.B. alkylierte Phenothiazin-Derivate; 5,5-Dimethylacridan; N,N'-Diaryl-phenylen-diamine). Solche aminischen Antioxydantien ergeben jedoch entweder nichtweisse Fäden oder solche, die sich,
- 25 insbesondere am Licht, sehr rasch und stark verfärben, was sie für viele Anwendungsgebiete ausschliesst.

- Mit den kaum verfärbenden Antioxydantien vom Typ sterisch gehinderter Phenole sind auch in hohen Konzentrationen
- 30 die Anforderungen in den Hochtemperaturtests nicht erfüllbar. Als ein solcher Test sei das Erhitzen des Garns oder eines daraus hergestellten textilen Flächengebildes während 8 h bei 177°C oder während 30 Tagen bei 140°C in Luft erwähnt.

35

Es sind auch Wärmeschutzsysteme auf Cu/I-Basis mit gänzlichem oder teilweisem Ersatz des Iodids durch

Kupfer-(I)-benzothiazolyl-2-mercaptid, 2-Mercaptobenzimidazol und unsubstituiertem Benzimidazol bekannt geworden. Die erwähnten Additive geben in Gegenwart von Kupfer, z.B. als CuI, keine weissen Fäden und sind nicht
5 in der Lage, die Auswaschbarkeit von in bekannter Weise zugesetzten wasserlöslichen Iodiden, wie z.B. LiI, NaI oder KI aus dem Garn zu vermindern.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung
10 zu stellen, welches einen schwer auswaschbaren Wärmeschutz für Polyamide auf Cu/I/-Basis ermöglicht.

Eine weitere Aufgabe ist es, durch den verbesserten Wärmeschutz den Reisskraftverlust eines Industriegarns zu
15 verringern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass dem Polyamid 0.2 bis 1.0 Gew.-%, bevorzugt 0.3 bis 0.8 Gew.-% eines quaternären Phosphoniumiodids zugefügt wird.
20

Es ist in überraschender Weise gelungen, mit ganz bestimmten quaternären Phosphoniumiodiden schwer auswaschbare Wärmeschutzsysteme für Polyamid 6.6-Filamente auf der Basis von Cu und I herzustellen, welche
25 die Verfärbungsneigung des Fadens verbessert.

Es haben sich besonders solche Phosphoniumiodide als geeignet erwiesen, deren Löslichkeit in kochendem Wasser (96-98°C) weniger als 10.0 g/l, bevorzugt weniger als 0.8
30 g/l beträgt.

Es ist von Vorteil, wenn die quaternären Phosphoniumiodide schmelzelöslich sind, d.h. in einer Polyamidschmelze homogen verteilbar sind. Die Zugabe erfolgt zweckmässig
35 in die Polyamidschmelze vor dem Extrudieren.

Das Phosphoniumiodid kann aber auch dem Granulat vor dem

Aufschmelzen aufgepudert werden.

Es ist zweckmässig, die Zugabe des Phosphoniumiodids zusammen mit CuI vorzunehmen.

5

Die quaternären Phosphoniumiodide, deren Verwendung Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, enthalten eine oder mehrere Triarylphosphonio-, vorzugsweise Triphenylphosphonio-Gruppen und umfassen folgende 2

10 Typen:

- Typ 1 mit der allgemeinen Formel $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{R}^1]^+\text{I}^-$, worin Ph = Phenyl ist und R^1 wahlweise ein Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylrest sein kann. In den Aryl- und Arylalkylresten können die Arylgruppen auch bis drei Substituenten tragen, zum Beispiel tertiäre Butyl- oder andere Alkylgruppen, -OH, -Cl, -Br oder I. Vorzugsweise ist R^1 ein Phenyl-, Benzyl-, Benzhydryl-, Trityl- oder ein in der Regel unverzweigter Alkylrest mit mindestens vier, vorzugsweise mindestens zehn C-Atomen. Geeignete Beispiele vom Typ 1 sind Tetraphenylphosphoniumiodid, Benzyltriphenylphosphoniumiodid, Benzhydryl-triphenyl-phosphoniumiodid und Trityl-triphenylphosphoniumiodid.

25

- Typ 2 mit der allgemeinen Formel $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{R}^2-\text{PPh}_3]^2+2\text{I}^-$, worin R^2 wahlweise einen o-Xylylen-, p-Xylylen- oder einen alpha,omega-Alkandiyl-Rest bedeutet. Bevorzugte Substanzen vom Typ 2 sind 1,4-Bis(triphenylphosphonomethyl)-benzol-diiodid (=p-Xylylen-bis-triphenylphosphoniumiodid) und 1,10-Bis(triphenylphosphonio)-decan-diiodid (=Decamethylen-bis-triphenylphosphoniumiodid).

30

35 Die Filamente weisen nach dem Auswaschen/Blindfärben einen Reisskraftverlust von weniger als 17 % im 8 h/177°C - Test, bezogen auf die nicht erhitzten Filamente auf.

Gegenüber den Reisskraftverlusten der bekannten Filamente wird eine wesentliche Verbesserung erzielt.

Die Anwendung des Verfahren ist nicht auf Filamente und Fasern beschränkt, sondern auch für Folien und andere Formkörper vorgesehen.

Die Erfindung soll anhand von Beispielen näher beschrieben werden.

10

Herstellung der quaternären Phosphoniumiodide

Die genannten quaternären Phosphoniumiodide werden durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit den entsprechenden aliphatischen Mono- oder Dihalogenkohlenwasserstoffen in dem Einzelfall angepassten Lösungsmitteln, wie etwa N,N-Dimethylformamid, Chloroform u.a., auf bekannte Weise hergestellt. Geht man nicht von einem Iodalkan aus, welches gleich das gewünschte Salz liefert, sondern von Chlor- oder Bromkohlenwasserstoffen, so gelingt es, die anfallenden quaternären Phosphoniumchloride resp.-bromide aus heisser wässriger Lösung durch doppelte Umsetzung mit NaI oder KI in die wesentlich schwerer löslichen Iodide umzuwandeln.

25

Die erfindungsgemäss verwendeten quaternären Phosphoniumiodide werden zusammen mit einer Kupferverbindung, vorzugsweise Kupfer(I)-iodid, in schwer auswaschbaren Wärmeschutzsystemen für aliphatische Polyamide eingesetzt, wobei der Cu-Gehalt im Produkt zwischen 10 und 100 ppm, vorzugsweise zwischen 15 und 65 ppm und der I-Gehalt zwischen 300 und 1500 ppm gewählt wird, wobei der I-Gehalt das im quaternären Phosphoniumiodid und im gegebenenfalls verwendeten CuI enthaltene Iod umfasst.

Das molare Verhältnis I/Cu ist immer mindestens 2 und wird vorzugsweise zwischen 3 und 25 gewählt.

35

Die quaternären Phosphoniumiodide können wahlweise auf fertiges Granulat aufgepulvert oder am Extrudereingang dem Polyamid zudosiert werden. Enthält das Granulat nicht bereits eine Kupferverbindung, so wird eine solche gleichzeitig auf das Granulat aufgebracht, wobei Kupfer(I)-iodid besonders bevorzugt ist, weil sich aus diesem mit den quaternären Phosphoniumiodiden polyamidschmelzelösliche Diiodocuprate(I) bilden. Diese Reaktion läuft unter Umständen schon weit unterhalb des Polyamidschmelzpunktes ab.

Beispiel 1

Auf 0,02 Gew.-% TiO_2 enthaltendes und im übrigen additiv-freies Polyamid 66-Granulat wurden 0,018 Gew.-% Kupfer(I)-iodid und 0.44 Gew.-% -Trityl-triphenylphosphonium-iodid als Pulvermischung in einem Rhönradmischer aufgetrommelt. Das Granulat wurde anschliessend zu Fäden mit einem Endtiter dtex 78f13 versponnen. Die Gehalte an Cu und I im Faden betragen 60 resp. 1000 ppm.

Beispiel 2

Auf 0,02 Gew.-% TiO_2 enthaltendes und im übrigen additiv-freies Polyamid 66-Granulat wurden 0,018 % Kupfer(I)-iodid und 0.386 Gew.-% Benzhydryltriphenylphosphonium-iodid als Pulvermischung in einem Rhönradmischer aufgetrommelt. Das Granulat wurde anschliessend zu Fäden mit einem Endtiter dtex 78f13 versponnen. Die Gehalte an Cu und I im Faden betragen 60 resp. 1000 ppm.

Als Vergleichsmaterial diente ein Faden desselben Titors, hergestellt aus Polyamid 66 mit gleich viel Cu und I, jedoch im Autoklav zugegeben in Form von Kupfer(II)-acetat und Kaliumiodid.

Aus beiden Nylon 66-Fäden wurden Rundstrickstrümpfe hergestellt, welche sowohl im Rohzustand, nach Auswaschen sowie nach Blindfärben simultanen Alterungstests durch Erhitzen in Luft unterworfen wurden. Durch Messen
5 der Reisskraft von Fäden aus Rundstrickstrümpfen vor und nach den Alterungstests in den drei erwähnten Zuständen (roh; nach Auswaschen; nach Auswaschen + Blindfärben) wird anhand der in Tabelle 1 ausgewiesenen Reisskraftverluste der erfindungsgemässe Fortschritt
10 dargetan.

Der Thermoresistenz-Test wird wie folgt durchgeführt: Filamente oder ein Gestrick werden spannungsfrei in eine Kammer (Heizschrank der Firma Binder Typ Led) mit
15 geschlossenem Umluftsystem eingehängt und während 8 h bei $177 \pm 1^\circ\text{C}$ behandelt. Nach Ablauf der Testzeit werden die Muster bei Raumtemperatur gemessen.

Zustand des Gestricks	% Reisskraft-Verlust nach 8 h /177°C in Luft					
	Beispiel 1		Beispiel 2		Vergleichs- beispiel *	
- im Rohzustand	10.0		7.1		8.2	
- ausgewaschen **)	12.3		14.2		20.6	
- do. + blindgefärbt ***)	14.1		16.1		25.3	
Analysierte Gehalte in ppm	I	Cu	I	Cu	I	Cu
- im Rohzustand	1000	60	995	60	1000	60
- ausgewaschen **)	350	56	270	58.8	60	56
- do. + blindgefärbt ***)	180	38	120	38	0	29

30

*) unter Beispiel 1 im Text beschriebene Vergleichsware

**) während 30 min bei 70°C in deionisiertem Wasser, enthaltend je 1g/l Natriumcarbonat und Kieralon B (Markenzeichen der Firma BASF); alkalifrei gespült.

35 ***)) Blindfärben = Test unter Färbebedingungen ohne Farbstoff während 60 min bei Kochtemperatur in Acetatpuffer pH 5+/- 0,05 (1,5 g/l CH₃COONa + 0,65 ml 98-100 %ige CH₃COOH/l), Flotte 1:80

40 Mit polymerschmelzelöslichen, thermostabilen quaternären Phosphoniumiodiden wurde erstmals und überraschend in den Zuständen "ausgewaschen" und "blindgefärbt" im 8 h/177°C Test gegenüber dem bekannten Polyamid eine stark verbesserte

45 Thermoresistenz erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung des Wärmeschutzes von
5 Polyamid-6.6-Filamenten auf Cu/I-Basis, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyamid-6.6-Schmelze 0.2 bis 1.0 Gew.-% eines quaternären Phosphoniumiodids zugefügt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als quaternäres Phosphoniumiodid ein schmelzelösliches Benzyltriphenylphosphoniumiodid, ein Benzhydryltriphenylphosphoniumiodid oder ein Trityl-triphenylphosphoniumiodid verwendet wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternäre Phosphoniumiodid eine Löslichkeit $< 10 \text{ g/l H}_2\text{O}$ bei $96-98^\circ\text{C}$ aufweist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphoniumiodid auf das Granulat aufgedert wird.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphoniumiodid zusammen mit CuI verwendet wird.
- 30 6. Filamente aus einem Polyamid 6.6 mit verbessertem Wärmeschutz, dadurch gekennzeichnet dass die Filamente nach dem Auswaschen/Färben einen Reisskraftverlust im 8 h/ 177°C - Test von weniger als 17 %, bezogen auf die nicht behandelten Filamente aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C 08 K 13/02; C 08 L 77/00; D 01 F 1/10; //C 08 K 13/02,
3:16,5:50)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ C 08 K; D 01 F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 484 227 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 15 January 1970 cited in the application see column 2, line 35 - column 3, line 28 see column 3, line 33 - line 56; claims; examples 4, No 4-6,8,9	1,3-6
X	DE, A, 1 261 668 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22 February 1968 cited in the application see the whole document	1,3-6
A	DE, A, 1 258 079 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 4 January 1968 see claim 1; example 1	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 6800, Derwent Publications Ltd, London, GB; Class A, AN 68-93681P & JP, B, 42 019 940 (TOYO RAYON CO.)	1,9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 1993 (05.04.93)

Date of mailing of the international search report

10 May 1993 (10.05.93)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office

Facsimile No

Authorized officer

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	see abstract	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300015
SA 68749

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH-A-484227	15-01-70	BE-A- 697637	02-10-67
		FR-A- 1520997	
		GB-A- 1178619	21-01-70
		NL-A- 6705981	30-10-67
		US-A- 3477986	11-11-69
		DE-A- 1694067	09-06-71

DE-A-1261668		None	

DE-A-1258079		None	

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08K13/02; C08L77/00; D01F1/10; //(C08K13/02,
3:16,5:50)**II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5 C08K ; D01F

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹**

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	CH,A,484 227 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 15. Januar 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 3, Zeile 28 siehe Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 56; Ansprüche; Beispiele 4,Nr.4-6,8,9 ---	1,3-6
X	DE,A,1 261 668 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22. Februar 1968 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,3-6
A	DE,A,1 258 079 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 4. Januar 1968 siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1
-/--		

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

05.APRIL 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.05.93

Internationale Recherchenbehörde

EUR PAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

FUHR C.K.B.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 6800, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 68-93681P & JP,B,42 019 940 (TOYO RAYON CO.) siehe Zusammenfassung -----	1,9

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 9300015
SA 68749

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/04/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH-A-484227	15-01-70	BE-A- 697637	02-10-67
		FR-A- 1520997	
		GB-A- 1178619	21-01-70
		NL-A- 6705981	30-10-67
		US-A- 3477986	11-11-69
		DE-A- 1694067	09-06-71
DE-A-1261668		Keine	
DE-A-1258079		Keine	

EPO FORM P0073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82